

POLYORGANOSILOXANE-COVERED FINE PARTICLE

Patent Number: JP5065416
Publication date: 1993-03-19
Inventor(s): TADA HIROAKI; others: 04
Applicant(s):: NIPPON SHEET GLASS CO LTD; others: 01
Requested Patent: ☐ JP5065416
Application Number: JP19910225793 19910905
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L83/04 ; C01B13/14 ; C09D183/04
EC Classification:
Equivalents: JP2966596B2

Abstract

PURPOSE:To obtain the subject fine particle excellent in dispersion properties and useful in the fields of paint, cosmetics, etc., by reacting a specified polyorganosiloxane having, e.g. a reactive silicon group such as OH group thereof at the terminal with the oxide surface of a fine particle.

CONSTITUTION:The objective fine particle is obtained by reacting a polyorganosiloxane represented by the formula ((y) is 1-3; (m) is 10-100; (n) is 1-20, R is 0 or 2-10C alkylene; X is OH or hydrolyzable group) and having a reactive silicon group containing one or more OH or hydrolyzable group at one end and a trimethylsilyl ester group at the other end with the surface of a fine particle (e.g. titania fine particle) in which at least the surface is composed of an oxide. In addition, preferably 1-20 pts.wt. fine particle is reacted with 100 pts.wt. polyorganosiloxane.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-65416

(43) 公開日 平成5年(1993)3月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R X	8319-4 J		
C 0 1 B 13/14		8516-4 G		
C 0 9 D 183/04	P M S	8319-4 J		
// B 0 1 J 13/00		B 6345-4 G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-225793	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22) 出願日	平成3年(1991)9月5日	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(72) 発明者	多田 弘明 大阪府大阪市中央区道修町三丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72) 発明者	斉藤 靖弘 大阪府大阪市中央区道修町三丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン被覆微粒子

(57) 【要約】

【目的】 非水溶液中、とくにシリコーン油中ですぐれた分散安定性を示すポリマー被覆微粒子をうる。

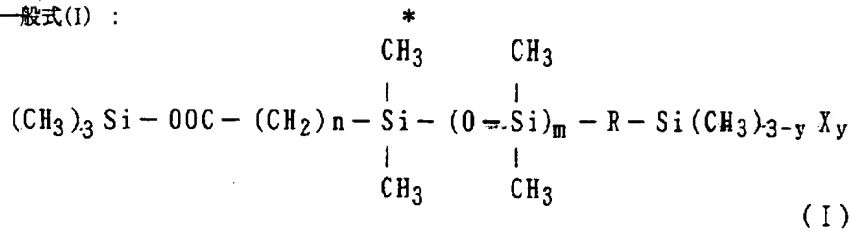
【構成】 片末端に少なくとも1個のOH基または加水分解性基を含む反応性ケイ素基を有し、他の末端にトリメチルシリルエステル基を有する特定のポリオルガノシロキサンと、少なくとも表面が酸化物からなる微粒子の反応によりえられたポリオルガノシロキサン被覆微粒子。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I) :



($1 \leq y \leq 3$, $10 \leq m \leq 100$, $1 \leq n \leq 20$, Rは酸素原子または炭素数2~10のアルキレン鎖、XはOH基または加水分解性基を示す)で表わされる片末端に少なくとも1個のOH基または加水分解性基を含む反応性ケイ素基を有し、他の末端にトリメチルシリルエステル基を有するポリオルガノシロキサンと、少なくとも表面が酸化物からなる微粒子表面との反応によりえられたポリオルガノシロキサン被覆微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水溶媒中、とくにシリコン油中で安定な分散安定性を示すポリオルガノシロキサン被覆微粒子に関する。さらに詳しくは、前記微粒子を分散させた非水系の懸濁液として用いたばあい、塗料、化粧品分野はもちろんのこと、長期にわたる分散安定性が要求される電気泳動を利用した表示素子(たとえば特開昭48-31096号公報参照)、異方性双極子微粒子の懸濁液からなる電気光学素子(以下、DPS素子という)(たとえば特開平2-118619号公報参照)などにとくに有用なポリオルガノシロキサン被覆微粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】微粒子を非水溶媒中に分散させる方法としては、界面活性剤またはポリマーを微粒子表面に吸着させる方法が一般的である。これらについては現在までに非常に多くの研究があり、微粒子および分散媒の種類に応じて好適な界面活性剤、吸着ポリマーを選ぶことにより、分散性はかなり改善されることがわかっている。

【0003】微粒子の中でもカーボンブラックについては、ポリマーを表面に化学結合させること(いわゆるグラフト)により、その分散性を向上させることが古くから行なわれている(たとえばジェイ・ビー・ドネット(J. B. Donnet)、カーボン(Carbon)、第6巻、1968年、161頁参照)。

【0004】また最近、坪川らはポリアクリルアミドなどの水溶性ポリマーを酸化物微粒子表面にグラフト化させることにより、水中で安定な分散系がえられることを報告している(第2会コロイドおよび界面化学特別討論会要旨集、1987年、111頁参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように従来、微粒子を非水溶液中に分散させるばあいには、各種の界面活性剤、ポリマーなどの分散剤が用いられてきたが、それ

*【化1】

らのほとんどすべては分散剤の微粒子表面への物理吸着を利用したものである。したがって、その吸着力は小さく脱着しやすいうえに、その分散状態が温度の影響を受けやすいという欠点があった。

【0006】一方、前記グラフト化を利用する方法では、分散液中の微粒子はポリマー間のエントロピー斥力によって、大きな分散安定化効果がえられる。また、ポリマーは微粒子表面に共有結合で固定されるために、結合力が非常に大きいという特徴を有する。しかしながら、従来、両末端に官能基を有するグラフトポリマーが多く用いられていたために、一部のグラフトポリマーが微粒子同志の架橋剤として働き、逆に凝集を惹き起こすという問題があった。

【0007】これに対し、グラフトポリマーとして片末端に官能基を有するポリマーを用いて微粒子をグラフト化する方法は、前記問題を解決する方法として有効である。とくに少なくとも表面が酸化物からなる微粒子のグラフト反応には、微粒子表面上のOH基とグラフトポリマーとの縮合反応を用いることができる。しかしながら、微粒子表面上のOH基の反応率は、グラフトポリマーの種類、分子量、反応温度、反応時間などの種々の条件によって異なるが、通常は20%(重量%、以下同様)以下であるため、グラフト処理後の微粒子表面上には未反応のOH基が多量に残っている。この微粒子表面上の残存OH基は極性基と水素結合を形成することから、極性基を含むグラフトポリマーを用いたばあいには、1つの微粒子上のグラフトポリマーと他の微粒子表面上の残存OH基との間に形成された水素結合は、粒子間を架橋し、凝集させる原因になる(多田ら、色材、第64巻、1991年、12頁参照)。

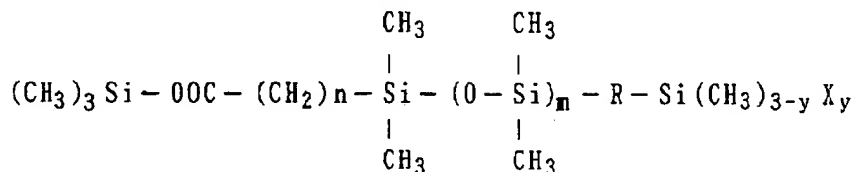
【0008】前記グラフトポリマー間に働くエントロピー斥力は、ポリマーの分子量とともに増加することから、この点だけを考えると、分子量の大きなポリマーを用いた方が分散安定化には効果的である。しかし、分子量の大きいポリマーは微粒子表面における占有断面積が大きく、その立体障害によりグラフト処理後の未反応OH基数は増加することになる。

【0009】したがって、さらに分散安定性を向上させるためには、高分子量のポリマーを微粒子表面上にグラフトすると同時に、未反応のOH基数をできるだけ少なくすることが要求される。

【0010】

3

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題につき鋭意研究の結果、片末端に少なくとも1個のOH基または加水分解性基を含む反応性ケイ素基を有し、他の末端にトリメチルシリルエステル基を有するポリオルガノシロキサンで少なくとも表面が酸化物からなる微粒子を処理することにより、片末端に官能基を有するポリオルガノシロキサンが微粒子上にグラフトすると同時に、トリメチルシリルエステルが加水分解して生成した*



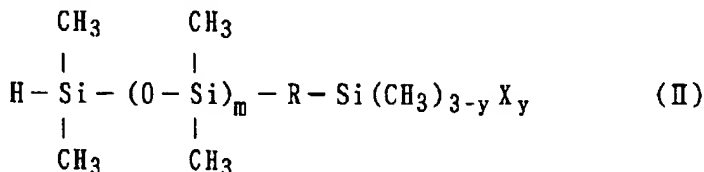
(I)

【0013】(1 ≤ y ≤ 3、10 ≤ m ≤ 100、1 ≤ n ≤ 20、Rは酸素原子または炭素数2～10のアルキレン鎖、XはOH基または加水分解性基を示す)で表わされる片末端に少なくとも1個のOH基または加水分解性基を含む反応性ケイ素基を有し、他の末端にトリメチルシリルエステル基を有するポリオルガノシロキサンと少なくとも表面が酸化物からなる微粒子表面との反応によりえられたポリオルガノシロキサン被覆微粒子に関する。

【0014】

【作用・実施例】本発明で用いる前記一般式(I)で表わされるポリオルガノシロキサンは、片末端に少なくとも1個のOH基または加水分解性基を含む反応性ケイ素基を有し、他の末端にトリメチルシリルエステル基を有するポリマーである。

【0015】前記一般式(I)中、Xで示されるOH基または加水分解性基は、酸化物表面に存在するOH基と反応する官能基であり、前記加水分解性基としては、たとえば塩素原子、アミノ基、アルコキシ基などが好ましい。また、前記官能基は1分子中に少なくとも1個あればよく、1 ≤ y ≤ 3の範囲のものを用いることができ※



【0021】(式中、m、y、X、Rは前記と同様)で表わされるポリオルガノシロキサンと不飽和脂肪酸(HOOC-(CH₂)_{n-2}-CH=CH₂(式中、nは前記と同様))のトリメチルシリル化物である(CH₃)₃SiOOC(CH₂)_{n-2}-CH=CH₂を塩化白金酸のような白金触媒を使用し、さらに必要に応じて芳香族系、エーテル系またはケトン系の溶媒を使用して50～150℃で2～20時間反応させることにより合成できる。

【0022】本発明で前記ポリオルガノシロキサンとの反応に用いられる微粒子は、少なくとも表面が酸化物か

4

*トリメチルシラノールが残存OH基をトリメチルシリル化(前記反応をエンドキャッピングと呼ぶ)して結合し、その非水溶媒中における分散安定性が著しく向上することを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち本発明は、一般式(I)：

【0012】

【化2】

※る。

【0016】ポリジメチルシロキサン部分の重合度が小さすぎると、ポリマーのエントロピー斥力による分散安定化効果がえられず、一方、重合度が大きすぎると、ポリマーのグラフト密度が小さくなりすぎて、未反応OH基による架橋吸着がおこり、分散性は低下する。したがって、ポリジメチルシロキサン部分の重合度(m)は、10 ≤ m ≤ 100の範囲のものが使用される。

【0017】さらに、1分子中のメチレン基数(n)は大きすぎると、やはりポリマーのグラフト密度の低下を招くことから、20以下(1 ≤ n ≤ 20)のものが使用される。

【0018】また、合成上の制約およびポリマーのグラフト密度を考えて、Rが酸素原子または炭素数が2～10のアルキレン鎖が使用される。

【0019】前記ポリオルガノシロキサンは、片末端に水素を有する下記的一般式(II)：

【0020】

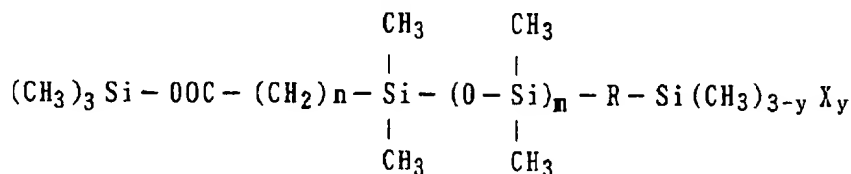
【化3】

らなる微粒子である。

【0023】前記微粒子の表面が酸化物からなるため、その表面にはOH基が存在し、一般式(I)で表わされるポリオルガノシロキサンのOH基または加水分解性基との縮合反応が進行し、ポリオルガノシロキサンがグラフトされる。

【0024】前記微粒子の具体例としては、たとえばチタニア微粒子、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化鉄などの酸化物からなる微粒子があげられ、また前記微粒子は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどに

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題につき鋭意研究の結果、片末端に少なくとも1個のOH基または加水分解性基を含む反応性ケイ素基を有し、他の末端にトリメチルシリルエステル基を有するポリオルガノシロキサンで少なくとも表面が酸化物からなる微粒子を処理することにより、片末端に官能基を有するポリオルガノシロキサンが微粒子上にグラフトすると同時に、トリメチルシリルエステルが加水分解して生成した*

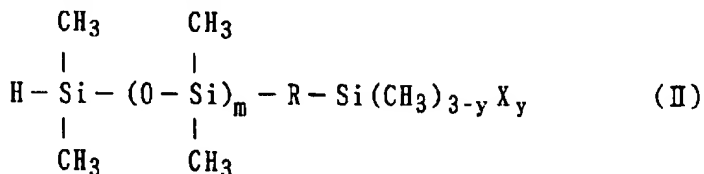


【0013】(1 ≤ y ≤ 3, 10 ≤ m ≤ 100, 1 ≤ n ≤ 20, Rは酸素原子または炭素数2~10のアルキレン鎖、XはOH基または加水分解性基を示す)で表わされる片末端に少なくとも1個のOH基または加水分解性基を含む反応性ケイ素基を有し、他の末端にトリメチルシリルエステル基を有するポリオルガノシロキサンと少なくとも表面が酸化物からなる微粒子表面との反応によりえられたポリオルガノシロキサン被覆微粒子に関する。

【0014】

【作用・実施例】本発明で用いる前記一般式(I)で表わされるポリオルガノシロキサンは、片末端に少なくとも1個のOH基または加水分解性基を含む反応性ケイ素基を有し、他の末端にトリメチルシリルエステル基を有するポリマーである。

【0015】前記一般式(I)中、Xで示されるOH基または加水分解性基は、酸化物表面に存在するOH基と反応する官能基であり、前記加水分解性基としては、たとえば塩素原子、アミノ基、アルコキシ基などが好ましい。また、前記官能基は1分子中に少なくとも1個あればよく、1 ≤ y ≤ 3の範囲のものをを用いることができ※



【0021】(式中、m、y、X、Rは前記と同様)で表わされるポリオルガノシロキサンと不飽和脂肪酸(HOOC-(CH₂)_{n-2}-CH=CH₂ (式中、nは前記と同様))のトリメチルシリル化物である(CH₃)₃SiOOC(CH₂)_{n-2}-CH=CH₂を塩化白金酸のような白金触媒を使用し、さらに必要に応じて芳香族系、エーテル系またはケトン系の溶媒を使用して50~150℃で2~20時間反応させることにより合成できる。

【0022】本発明で前記ポリオルガノシロキサンとの反応に用いられる微粒子は、少なくとも表面が酸化物か

*トリメチルシラノールが残存OH基をトリメチルシリル化(前記反応をエンドキャッピングと呼ぶ)して結合し、その非水溶媒中における分散安定性が著しく向上することを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち本発明は、一般式(I)：

【0012】

【化2】

(I)

※る。

【0016】ポリジメチルシロキサン部分の重合度が小さすぎると、ポリマーのエントロピー斥力による分散安定化効果がえられず、一方、重合度が大きすぎると、ポリマーのグラフト密度が小さくなりすぎて、未反応OH基による架橋吸着がおこり、分散性は低下する。したがって、ポリジメチルシロキサン部分の重合度(m)は、10 ≤ m ≤ 100の範囲のものが使用される。

【0017】さらに、1分子中のメチレン基数(n)は大きすぎると、やはりポリマーのグラフト密度の低下を招くことから、20以下(1 ≤ n ≤ 20)のものが使用される。

【0018】また、合成上の制約およびポリマーのグラフト密度を考えて、Rが酸素原子または炭素数が2~10のアルキレン鎖が使用される。

【0019】前記ポリオルガノシロキサンは、片末端に水素を有する下記的一般式(II)：

【0020】

【化3】

らなる微粒子である。

【0023】前記微粒子の表面が酸化物からなるため、その表面にはOH基が存在し、一般式(I)で表わされるポリオルガノシロキサンのOH基または加水分解性基との縮合反応が進行し、ポリオルガノシロキサンがグラフトされる。

【0024】前記微粒子の具体例としては、たとえばチタニア微粒子、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化鉄などの酸化物からなる微粒子があげられ、また前記微粒子は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどに

より被覆されていてもよい。

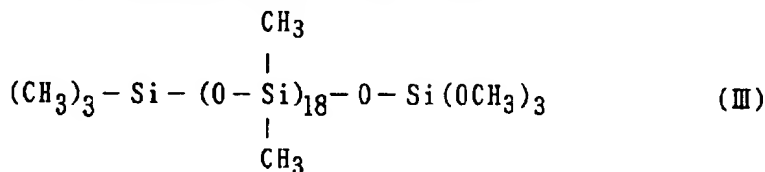
【0025】一般式(I)で表わされるポリオルガノシロキサンと少なくとも表面が酸化物からなる微粒子の反応は、たとえば前記ポリオルガノシロキサン中に前記微粒子を投入し、不活性気体の雰囲気下で加熱、攪拌することにより行なわれる。

【0026】前記ポリオルガノシロキサンのグラフト量は反応温度にともなって増加するが、反応性が高いために50℃程度でも充分な分散安定効果がえられる。また、反応時間は2時間程度でもよい。前記反応においては、ポリオルガノシロキサン100部（重量部、以下同様）に対し、1～20部の割合の微粒子を使用するのが好ましい。さらに、空気中の酸素、水分などの副反応を避けるために、乾燥チッ素をフローしながら反応させるのが望ましい。

【0027】前記反応によりえられた本発明のポリオルガノシロキサン被覆微粒子において、被覆前の微粒子に対するポリオルガノシロキサンの割合は5～10%であるが好ましい。

【0028】以上のような本発明のポリオルガノシロキサン被覆微粒子は、非水溶媒、たとえばシリコーン油などに分散されたばあい、グラフトポリマーであるポリオルガノシロキサンのエントロピー斥力により、分散状態が安定化される。

【0029】また、前記グラフトポリマーのトリメチルシリルエステル部分が加水分解して生成するトリメチルシラノールがエンドキャッピング試薬として作用し、微粒子表面のOH基がトリメチルシリル化されるため一層の分散安定化効果がえられる。さらに、前記グラフトポリマーのトリメチルシリルエステル部分が加水分解して生



【0037】で表される片末端がメトキシ基を含む反応性ケイ素基、他の末端がトリメチルシリル基であるポリオルガノシロキサン（信越化学工業（株）製のGP-S）と実施例1で使用したものと同じシリカ被覆チタニア微粒子とを反応温度200℃で2時間加熱した以外は実施例1と同様にグラフトさせ、グラフトポリマー量を定量した。同じ条件で2度実施した本比較例の結果を図1に○で示す。

【0038】図1より、グラフトポリマー量は、反応温度の増加とともに増大することがわかる。同じ反応温度200℃で比較すると、実施例1で使用したGP-Xは、比較例1で使用したGP-Sの約4.5倍グラフトされていることがわかる。

【0039】これは、ポリジメチルシロキサン部分のグ

*じたカルボン酸基による静電反発効果も分散安定化に寄与する。

【0030】実施例1

一般式(I)で表されるポリオルガノシロキサンであって、片末端がメトキシ基を含む反応性ケイ素基（ $X = \text{OCH}_3$ 、 $y = 3$ ）、他の末端がトリメチルシリルエステル基であり、Rが酸素原子であるポリオルガノシロキサン（ $n = 10$ 、 $m = 18$ 、信越化学工業（株）製のGP-X）20gを入れた三口フラスコにシリカ被覆したチタニア微粒子（平均粒径0.2 μm）400 mgを添加したのちに、室温で15分間デスパーサーで攪拌して分散させた。

【0031】分散後の懸濁液をさらにデスパーサーで攪拌しながら、50℃から200℃の範囲で50℃、75℃、100℃、150℃、200℃と反応温度を変えてそれぞれ2時間加熱することにより、グラフト反応を進行させた。なお、副反応を防ぐために、塩化カルシウム管を通じて乾燥チッ素をフローしながら反応を行なった。

【0032】前記反応後の微粒子を約30mlのトルエンで5回洗浄したのちに、真空乾燥機中で50℃に加熱することによって乾燥させた。

【0033】えられた微粒子40mgを280mgのKBrに加えて、めのう製乳鉢で混練後、拡散反射FT-IR測定（（株）日本電子製のJIR 5500）を行ない、2960 cm^{-1} のメチル基の伸縮振動に基づく吸収の吸光度からグラフトポリマー量を定量した。

【0034】本実施例の結果を図1に□で示す。

【0035】比較例1

式(III)：

【0036】

【化4】

ラフト化とともに、トリメチルシリルエステルの加水分解で生じた低分子量体であるトリメチルシラノールによるエンドキャッピングが効率よくおきていることを示している。

【0040】実施例2

実施例1と同様の方法を用いて、実施例1で使用したものと同じシリカ被覆チタニア微粒子上に信越化学工業（株）製のGP-Xを反応温度150℃でグラフト化させたサンプルを作製した。前記処理を行なった微粒子4 mgを17.4 gのポリジメチルシロキサン（20cst）に添加し、ウルトラデスパーサーを用いて15分間攪拌することにより、微粒子濃度0.023%の分散液を調整した。

【0041】このようにしてえられた分散液の分散安定性を評価するために、分光光度計（（株）日立製作所製

の330)を用いて、540nmにおける濁度の経時変化を追跡した。

【0042】同じ条件で2回実施した本実施例の結果を図2に□で示す。図2において、縦軸は濁度の逆数である。

【0043】比較例2

比較例1と全く同じ原料(信越化学工業(株)製のGP-S)を用い、同様の方法(反応温度200℃)でグラフト化させたサンプルを作製し、実施例2と同様に分散液を調整して、分散安定性を評価した。同じ条件で2回実施した本比較例の結果を図2に○で示す。

【0044】これより、いずれのグラフトポリマーで処理した系においても濁度の逆数と時間の間にはほぼ直線関係が成立することがわかる。この傾きが見かけの凝集速度を与え、この値が小さいほど分散安定性がよいことを意味する。前記直線の傾きは、最小二乗法により求めた。

【0045】図2の結果より、比較例2に記載のGP-Sで処理したもの(傾き0.065cm/日)よりも実施例2に記載のGP-Xで処理したもの(傾き0.029cm/日)の方が分

散安定性がよいことがわかる。

【0046】

【発明の効果】本発明のポリオルガノシロキサン被覆微粒子は、界面活性剤または吸着性ポリマーで処理された従来の微粒子はもちろんのこと、従来のポリジメチルシロキサンをグラフト処理した微粒子にくらべて、非水溶媒中、とくにシリコーン油への分散安定性がさらに高められたものである。

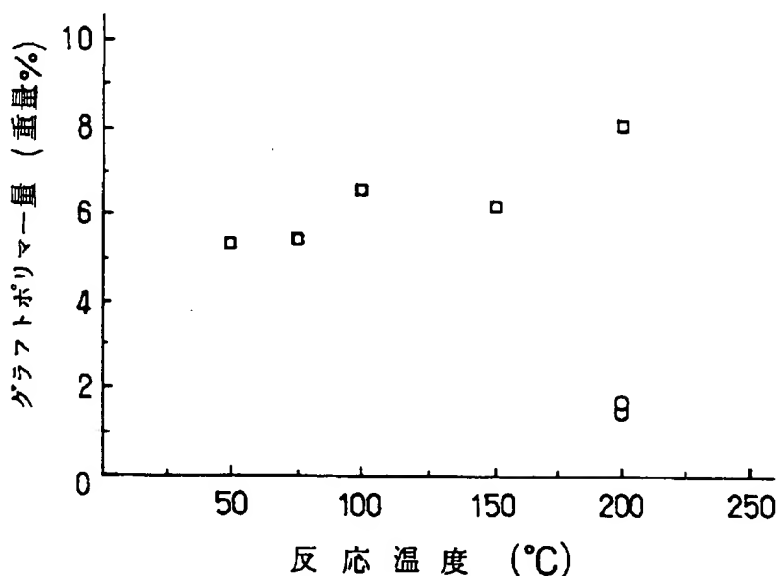
【0047】したがって、本発明のポリオルガノシロキサングラフト微粒子を分散させた非水系の懸濁液は、たとえば顔料、塗料をはじめ、さらに長期間の分散安定性が要求される電気泳動素子、DPS素子などとしてきわめて有用である。

【図面の簡単な説明】

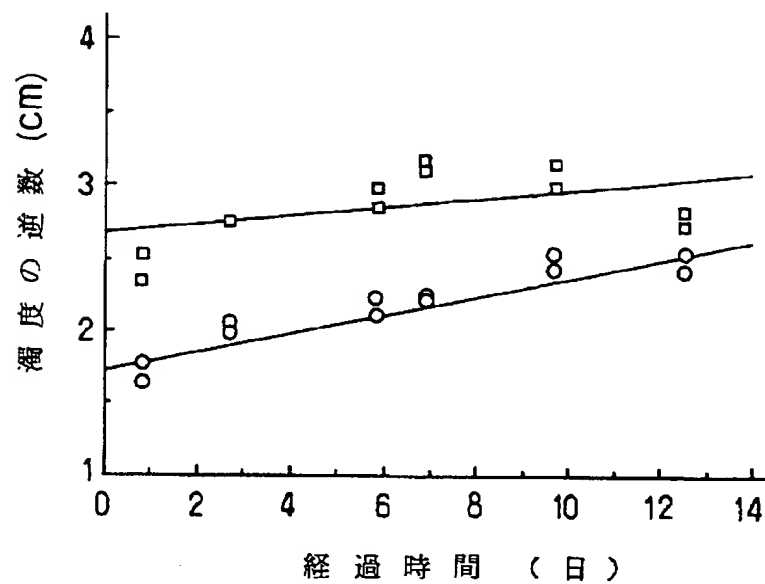
【図1】実施例1および比較例1に記載の方法でえられた微粒子のグラフトポリマー定量結果を表わすグラフである。

【図2】実施例2および比較例2に記載の分散液中の微粒子の分散安定性を表わすグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 兵藤 正人

大阪市中央区道修町三丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 小野 猪智朗

群馬県碓氷郡松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 吉岡 博

群馬県碓氷郡松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.